

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-071471

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

C04B 35/584

C04B 35/64

(21)Application number : 07-226685

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 04.09.1995

(72)Inventor : KATOU MASANORI  
FUKAZAWA TAKAYUKI  
ITSUDO YASUHIRO

## (54) SILICON NITRIDE SINTERED COMPACT AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a silicon nitride sintered compact excellent in oxidation resistance at high temperatures.

SOLUTION: This silicon nitride sintered compact comprises a sintering assistant which is distributed in a surface layer part to 500 $\mu$ m depth from the surface of the silicon nitride sintered compact at a concentration of  $\leq 10\%$  maximum value of that of an additive distributed in a part at  $\geq 500\mu$ m depth from the surface thereof. The sintered compact is formed from a silicon nitride powder prepared by blending the sintering assistant therein, covering the silicon nitride sintered compact with an inorganic oxide powder which is a solid at  $\leq 1,700^{\circ}$  C and capable of forming a compound with the sintering assistant and heating the covered silicon nitride sintered compact at  $1,300-1,700^{\circ}$  C temperature for  $\geq 0.5$ hr. Thereby, the concentration of the sintering assistant in the surface layer part of the silicon nitride sintered compact is reduced and the oxidation resistance at high temperatures is improved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

REFST AVAIL ARI E COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 7 1 4 7 1

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 3 月 18 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C04B 35/584

35/64

識別記号

庁内整理番号

F I

C04B 35/58

102

K

35/64

B

C

L

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 2 2 6 6 8 5

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 9 月 4 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 0 7 8

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町 7 2 番地

(72) 発明者 加藤 雅礼

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会社  
社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 深澤 孝幸

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 五戸 康広

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外 3 名)

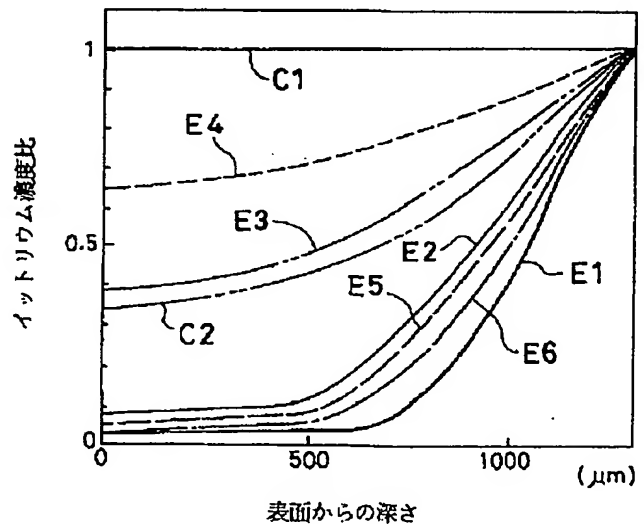
(54) 【発明の名称】 窒化珪素焼結体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温での耐酸化性に優れた窒化珪素焼結体を提供する。

【解決手段】 本発明の窒化珪素焼結体は、焼結助剤を含有し、該窒化珪素焼結体の表面からの深さが 500  $\mu$ m 迄の表層部に分布する該焼結助剤の濃度が、表面からの深さが 500  $\mu$ m 以上である部分に分布する添加物の濃度の最大値の 10 % 以下である。焼結助剤を配合した窒化珪素粉末から窒化珪素焼結体を形成し、1700℃ 以下において固体であって該焼結助剤と化合物を形成し得る無機酸化物粉末で該窒化珪素焼結体を覆い 1300 ~ 1700℃ の温度に 0.5 時間以上加熱する。

【効果】 窒化珪素焼結体の表層部の焼結助剤濃度が減少し、高温での耐酸化性が向上する



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イットリア、アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア及びハフニアから選ばれる焼結助剤を含有する窒化珪素焼結体であって、該窒化珪素焼結体の表面からの深さが  $500\mu\text{m}$  迄の表層部に分布する該焼結助剤の濃度が、表面からの深さが  $500\mu\text{m}$  以上である部分に分布する添加物の濃度の最大値の  $10\%$  以下であることを特徴とする窒化珪素焼結体。

【請求項 2】 焼結助剤を配合した窒化珪素粉末から窒化珪素焼結体を形成する工程と、 $1700^{\circ}\text{C}$  以下において固体であって該焼結助剤と化合物を形成し得る無機酸化物粉末で該窒化珪素焼結体を覆い  $1300\sim 1700^{\circ}\text{C}$  の温度に  $0.5$  時間以上加熱して窒化珪素焼結体表層部の焼結助剤濃度を減少させる工程とを有することを特徴とする窒化珪素焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セラミック材料、特に、強度、靱性などの機械的性質に優れ、且つ、耐酸化性も有する窒化珪素焼結体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、セラミック材料は、強度、絶縁性、耐熱性等が必要とされる様々な分野において広く用いられており、材料に対する要求が高度化するに従って改良及び特殊化が成されている。

【0003】 各種セラミック材料の中で、窒化珪素材は強度及び靱性が高く機械的特性に優れており、また耐熱性も有しているため、機械部品として広く応用されている。しかし、窒化珪素材の耐熱性は、 $1000^{\circ}\text{C}$  程度までの温度に耐える程度のものであり、ガスタービン部品のように  $1200^{\circ}\text{C}$  以上の高温条件下で用いると、耐酸化性及び耐食性が低下する。従って、このような分野に適用するには不十分である。

【0004】 上述のような高温下での使用を可能とするために、特開昭 61-55301 号公報には、窒化珪素材の表面にサイアロン ( $\text{Si-Al-O-N}$ ) 層を形成することが提案されている。サイアロンは、窒化珪素粉末とアルミナ粉末との混合粉末を焼結することによって形成され、アルミナはサイアロン中で窒化珪素に固溶するため、粒界相を殆ど形成しない。この結果、表面にサイアロン層を設けた窒化珪素材の耐酸化性は  $1500^{\circ}\text{C}$  程度まで維持される。しかしながら、このような方法で耐酸化性を改善すると、材料全体としての強度が低下してしまう。

【0005】 窒化珪素焼結体の高温における強度を改善する方法として、特開平 6-100387 号公報には、焼結助剤を含有する窒化珪素焼結体を酸素含有雰囲気下で熱処理した後に、焼結体の表面層を除去することが提案されている。しかし、この方法には焼結体の表面層を除去する工程があるため、複雑な形状の焼結体に適用す

るのは困難であり、又、高温における耐酸化性も不十分である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、従来の窒化珪素材には、強度を有し且つ高温における耐酸化性が十分なものが得られないという問題点があった。

【0007】 本発明は、この様な従来技術の課題を解決するためになされたもので、高温における耐酸化性と強度及び靱性を保持し、且つ、あらゆる形状の製品に適用可能な窒化珪素材及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、窒化珪素焼結体を被覆粉末で覆って加熱処理すると好結果が得られることを見だし、本発明の窒化珪素焼結体及びその製造方法を発明するに至った。

【0009】 本発明の窒化珪素焼結体は、イットリア、アルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア及びハフニアから選ばれる焼結助剤を含有する窒化珪素焼結体であって、該窒化珪素焼結体の表面からの深さが  $500\mu\text{m}$  迄の表層部に分布する該焼結助剤の濃度が、表面からの深さが  $500\mu\text{m}$  以上である部分に分布する添加物の濃度の最大値の  $10\%$  以下であるものである。

【0010】 又、本発明の窒化珪素焼結体の製造方法は、焼結助剤を配合した窒化珪素粉末から窒化珪素焼結体を形成する工程と、 $1700^{\circ}\text{C}$  以下において固体であって該焼結助剤と化合物を形成し得る無機酸化物粉末で該窒化珪素焼結体を覆い  $1300\sim 1700^{\circ}\text{C}$  の温度に  $0.5$  時間以上加熱して窒化珪素焼結体表層部の焼結助剤濃度を減少させる工程とを有する。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0012】 窒化珪素は焼結性が悪く、窒化珪素単独で焼結体を製造すると密なものが得られないため、通常、焼結助剤として、アルミナ、イットリア等の酸化物を窒化珪素粉末に添加して窒化珪素焼結体を製造する。このような焼結助剤は、特定の固溶体を形成しない限り、第 2 成分として粒状の窒化珪素の粒界に存在する。

【0013】 しかし、焼結性を向上させるために必要な焼結助剤は、一方で、窒化珪素焼結体の耐酸化性を低下させる。但し、耐酸化性を低下させる原因となるのは焼結助剤の全てではなく、焼結体表面近辺の粒界相にある焼結助剤であり、これが高温下において外気から焼結体内に浸入した酸素による窒化珪素の酸化あるいは腐食を進行させる。従って、外気が浸入し易い焼結体表層部分の焼結助剤の量が少なければ、高温下での焼結体の耐酸化性を向上させることができる。つまり、窒化珪素焼結体が緻密で且つ高温で優れた耐熱性を有するためには、

焼結体表層部、特に表面から深さ 500  $\mu\text{m}$  までの領域における焼結助剤の濃度を約 1 % 以下に減少させることが肝要となる。

【0014】通常の方法で窒化珪素焼結体を製造すると、焼結助剤は焼結体全体に実質的に均一に分布する。このような焼結体を加熱すると、特に 1300℃ 以上の温度に加熱すると、焼結体表面付近の粒界相の焼結助剤が焼結体外部へ向かって移動、拡散する傾向が見られる。この移動の程度は、加熱温度や焼結助剤の種類によって異なり、中でもイットリアの移動量は他の焼結助剤に比べて大きい。しかし、加熱による焼結助剤の移動量は、焼結助剤濃度を上述のような程度に減少させられるほど小さくなく、しかも、酸素を含んだ雰囲気下で加熱処理を行うと、雰囲気中の酸素が焼結体内に浸入して窒化珪素マトリクスを酸化し、脆化する。

【0015】これに対し、焼結体表面をアルミナ等の粉末で被覆して加熱処理を行うと、焼結体内への酸素の浸入による酸化の進行を減少させることができ、特に、焼結助剤の種類に応じて特定の種類の粉末を被覆に用いると、焼結体表層部の焼結助剤濃度を格段に減少させることができる。これは、焼結体表面を覆う粉末と焼結助剤とが化合物を形成することにより焼結助剤の移動が促進されることによる。更に、焼結助剤の焼結体外への移動は、アルミナ粉末の粒子間への物理的吸収によっても助長され、加熱処理後に被覆粉末を除去すれば、焼結体外に移動した焼結助剤は表面上に残存せず、表面層の焼結助剤濃度が低い焼結体を容易に得ることができる。又、加熱処理後の冷却によって焼結体内部へ焼結助剤が逆戻りするのを防止される。

【0016】従って、焼結助剤を窒化珪素粉末に配合した原料粉末を所望形状に圧粉成形し、焼結した後に、この焼結体を被覆粉末中に埋め込み、加熱処理することにより、表面部分の焼結助剤濃度の低い窒化珪素焼結体を得られる。原料粉末の調製、圧粉成形及び焼結は、常法に従って行うことで足りる。例えば、原料粉末の調製は、焼結助剤及び窒化珪素粉末をボールミル中で混合することによって行われる。使用する焼結助剤としては、イットリア、マグネシア、スピネル、アルミナ、ジルコニア、チタニア、ハフニア等の、IIA 族元素酸化物、IIIA 族元素酸化物 IVA 族元素酸化物及び IIIB 族元素酸化物を用いることができ、中でもイットリアが好ましく、焼結助剤としてイットリアとアルミナの組合せを用い、被覆粉末としてアルミナを用いた場合、焼結体表層部のイットリアの 90 % 以上が容易に外部へ移動する。この場合、イットリアにアルミナを 0.5 : 1 ~ 5 : 1 の割合で混合して焼結助剤として用いると特に好適な結果を得られる。

【0017】原料粉末への焼結助剤の配合量は、必要に応じて適宜定められるが、一般的には、原料粉末総量の 3 ~ 10 重量 % 程度用いられる。窒化珪素粉末は、粒径

0.1 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  程度のものを使用するのが望ましい。焼結助剤の粒径は 0.05 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  程度のが好ましい。粒径の小さすぎる粉末は取扱が難しく、又、大きすぎるものを使用すると、表層部の焼結助剤を減少させた後の焼結体の表面が粗く脆くなる。

【0018】圧粉成形は、原料粉末をモールド中に投入してコールドプレス等によって圧粉して成形体とする。得られた成形体を 1600 ~ 1800℃ に加熱して焼結することによって焼結体を得られる。より好ましくは、20 ~ 50 MPa 程度の圧力下で成形体を加圧焼結する。焼結は、窒素ガス等の非酸化性雰囲気で行う。

【0019】得られた焼結体は、被覆粉末中に埋め込み、加熱処理を施す。被覆粉末は、アルミナ、イットリア、マグネシア、チタニアのような焼結体の加熱処理温度において溶解しない無機酸化物の粉末が使用され、この中でも焼結助剤と化合物を形成するものを用いるのが好ましい。このような化合物を形成する被覆粉末と焼結助剤との組合せとしては、イットリアとアルミナ、アルミナとマグネシア、チタニアとジルコニア等が挙げられる。従って、例えばイットリア又はマグネシアを焼結助剤として用いる場合にはアルミナを被覆粉末として用いるのが適している。

【0020】焼結体の加熱時間が長いほど、又、加熱温度が高いほど、焼結助剤の移動量が増加し、1300℃ 以上の温度で 0.5 時間以上、好ましくは 1 時間以上加熱すると高温での耐酸化性が十分向上した焼結体を得ることができる。但し、加熱温度が高すぎると被覆粉末が焼結体に付着して除去できなくなる。例えば、アルミナ粉末は 1800℃ 以上になると、焼結体に付着し除去できなくなる。従って、加熱温度は好ましくは 1300 ~ 1700℃、より好ましくは 1500℃ 程度に設定する。被覆粉末は粒径 0.1 ~ 3.0  $\mu\text{m}$  のものを使用するのが好ましい。粒径の小さいものは取扱が難しく、粒径の大きすぎるものは焼結体に十分に密接することができない。焼結体は被覆粉末に囲まれるので大気には曝されないが、加熱処理中の焼結体を酸化性雰囲気から確実に遮断するために、好ましくは窒素ガス等の非酸化性雰囲気内、より好ましくは減圧した非酸化性雰囲気において焼結体を被覆粉末に埋め込んで加熱処理を行う。酸化性雰囲気内で加熱処理を行うと、焼結助剤が焼結体外へ移動する前に焼結体表層部の窒化珪素の酸化が進行して脆化する。又、焼結助剤の移動量も少なく、焼結体外へ移動した焼結助剤は焼結体表面上にガラス質の膜を形成する。

【0021】加熱処理後の窒化珪素焼結体は、被覆粉末から取り出し、被覆粉末の拭き取り作業の後に清浄な窒化珪素焼結体を得られる。必要があれば、更に所望の形状に加工してもよい。

【0022】上述のような加熱処理によって、窒化珪素焼結体の表面から深さ 500  $\mu\text{m}$  までの表層部における

焼結助剤の濃度を、内部における濃度の10%以下にまで減少することができ、通常使用される量の焼結助剤を含有する窒化珪素焼結体の加熱処理によって表層部の焼結助剤の濃度を1%以下とすることができる。このような焼結体は、1500℃程度の加熱下でも十分に耐酸化性を有し、非常に緻密である。

#### 【0023】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明をさらに詳細に説明する。

【0024】（実施例1）イットリウム粉末（平均粒径1.0μm）5重量%、アルミナ粉末（平均粒径0.05μm）2重量%及び窒化珪素粉末（平均粒径0.5μm）93重量%の混合物をボールミルを用いてよく撹拌して原料粉末を調製した。

【0025】この原料粉末を、0.1MPaの減圧窒素雰囲気中でカーボンモールド中に充填し、コールドプレスによって成形体を形成した。更に、カーボンモールド中の成形体を、1800℃、プレス圧力30MPaのホットプレスにより1時間加圧焼結して窒化珪素焼結体を得た。

【0026】他方、0.1MPaの減圧窒素雰囲気中で、カーボン坩堝中にアルミナ粉末（平均粒径0.5μm）を充填し、このアルミナ粉末中に前述で得た焼結体を埋め込み、1500℃で1時間加熱した。加熱後の焼結体は、アルミナ粉末から取り出し、4mm×3mm×40mmの試験片3つを切断加工した。この試験片の1つを用いて、JIS 1601に従って3点曲げ試験を行い、室温における強度を求めた。又、別の試験片を1300

℃の大気中で3点曲げ試験を行って高温での強度を求めた。3つめの試験片は、1500℃の大気に1000時間さらす耐酸化性試験を行い、試験片の酸化による重量変化を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0027】又、得られた窒化珪素焼結体の断面のイットリウム分布状態をEPMAで測定した。その結果から得られる焼結体表面からの深さとイットリウム濃度との関係を図1中の線E1に示す。図1において、縦軸は、焼結体中のイットリウム濃度の最大値に対する各深度におけるイットリウム濃度の比（イットリウム濃度比）を、横軸は焼結体表面からの深さを示す。

【0028】（実施例2～7、比較例1）焼結体の加熱処理温度、加熱処理時間を表1に示すように変更して、実施例1と同様の操作を繰り返し、窒化珪素焼結体の加熱処理を行って試験片を得、試験片の強度、耐酸化試験による重量変化及び焼結体断面のイットリウム分布状態を測定した。これらの結果を同様に、表1及び図1の線E2～6（実施例2～6）、C1（比較例1）に示す。

尚、実施例7では加熱処理後の焼結体表面に付着したアルミナ粉末が除去できず、測定はできなかった。

【0029】（比較例2）実施例1と同様に窒化珪素焼結体を作成し、アルミナ粉に埋め込まずに、大気中で1500℃で1時間加熱した。加熱後の焼結体から、実施例1と同様に試験片3つを切断加工し、常温及び高温における強度、酸化における重量変化を測定した。又、焼結体断面のイットリウム分布状態をEPMAで測定した。

#### 【0030】

#### 【表1】

	加熱処理		加熱処理後の焼結体		
	加熱時間 (hr)	加熱温度 (℃)	曲げ強度 (MPa) 常温	高温	酸化による重量 変化 (mg/cm <sup>2</sup> )
実施例1	1	1500	1140	630	0.8
実施例2	0.5	1500	1090	520	2.5
実施例3	0.3	1500	1100	340	7.8
実施例4	1	1200	1120	330	9.2
実施例5	1	1300	1100	580	1.8
実施例6	1	1700	1080	610	1.3
実施例7	1	1800	—	—	—
比較例1	—	—	1120	310	10.7
比較例2	1	1500	1070	430	6.9

図1から明らかなように、窒化珪素焼結体に加熱処理を施すことによって焼結体表層部のイットリウム濃度が減少することがわかる。即ち、焼結助剤が加熱処理によって移動している。又、図1における表層部のイットリウム濃度が低いほど焼結体試験片の酸化による重量変化が小さく、耐酸化性が向上することが明らかであり、耐酸化試験後の比較例1の試験片の表面は脆く破壊され易く

なっていた。

【0031】比較例2の加熱処理は、焼結助剤の濃度減少が不十分であることがEPMA分析の結果から明らかである。又、酸化による重量変化も、耐酸化性が十分とは言えない大きな値を示しており、比較例1に比べて重量変化が小さいのは、加熱処理中に酸化が進んでいると考えられる。

【0032】（実施例8）原料粉末として、イットリア（平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ ）5重量%、マグネシア5重量%及び窒化珪素粉末（平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ ）90重量%の混合物を用いて、実施例1と同様に窒化珪素焼結体を製造し、加熱処理を行って、試験片を切り出して、試験片の強度、耐酸化試験による重量変化及び焼結体断面のマグネシウム分布状態を測定した。その結果、3点曲げ強度は、常温において $950\text{MPa}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ で $490\text{MPa}$ 、酸化による重量変化は $1.7\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。又、焼結体表面から深さ $500\mu\text{m}$ 以内の表層部に

におけるマグネシウムの濃度は、深さ $500\mu\text{m}$ 以上の内部における濃度の0.9%であった。

【0033】上述のように、被覆粉末中での加熱処理により、焼結体表層部の焼結助剤濃度を減少させることができ、これによって窒化珪素焼結体の高温下での耐酸化性が改善されることが明かである。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化珪素焼結体は、高温における耐酸化性が優れたものであり、高品質である。また、本発明の窒化珪素焼結体の製造方法は、簡便で広範な用途に対応でき、その工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】窒化珪素焼結体中のイットリウムの濃度分布を示すグラフである。

【符号の説明】

- |     |       |
|-----|-------|
| E 1 | 実施例 1 |
| E 2 | 実施例 2 |
| E 3 | 実施例 3 |
| E 4 | 実施例 4 |
| E 5 | 実施例 5 |
| E 6 | 実施例 6 |
| C 1 | 比較例 1 |
| C 2 | 比較例 2 |

【図1】

